

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95533

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 G 73/10             | NTF  |        | C 0 8 G 73/10  | NTF    |
| C 0 8 J 5/18              | CFG  |        | C 0 8 J 5/18   | CFG    |
| C 0 9 D 179/08            | PLX  |        | C 0 9 D 179/08 | PLX    |
| // C 0 8 L 79:08          |      |        |                |        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-276482

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000157603

丸善石油化学株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(71) 出願人 591030499

大阪市

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

(72) 発明者 松本 利彦

神奈川県厚木市田村町4-13

(72) 発明者 黒崎 壽一

東京都国分寺市富士本町1-26-12

(72) 発明者 大野 敏信

大阪府東大阪市加納7-23-6-1408

(74) 代理人 弁理士 加藤 孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無色透明性ポリイミド樹脂材料およびそれを用いたフィルムまたはコーティング膜

(57) 【要約】

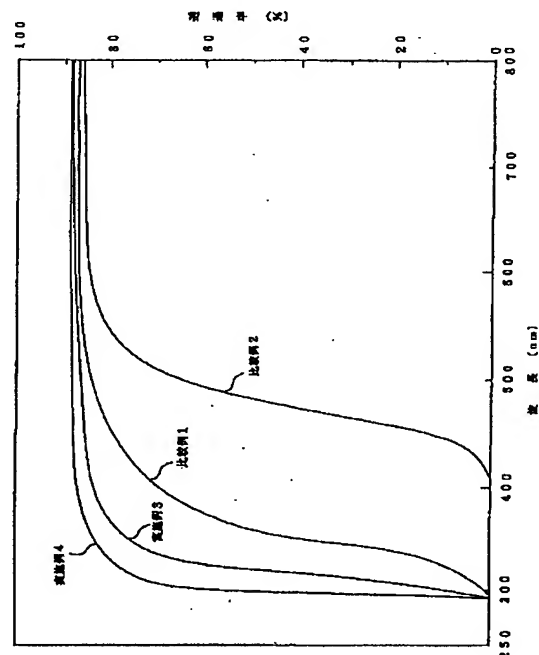
【課題】 フッ素原子またはリン原子を含まない新規なポリイミドであって無色透明性のポリイミド樹脂材料、その中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液および上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜を提供する。

【解決手段】 下式〔1〕または〔2〕で表される酸二無水物を昇華等により十分に精製してジアミンと反応させて得られ、15μm厚のフィルムの、250～800nmの紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて透過部分の面積が、全面積の70%以上であるポリイミド樹脂材料、その中間体溶液およびその樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜。

【化1】



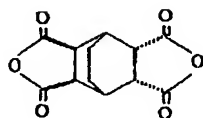
【化2】



## 【特許請求の範囲】

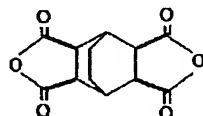
【請求項1】 式〔1〕または〔2〕

【化1】



〔1〕

【化2】



〔2〕

で表されるビスクロ〔2. 2. 2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと反応させることにより得られ、厚さ15 $\mu$ mのフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250～800nmの波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とする無色透明性ポリイミド樹脂材料。

【請求項2】 請求項1記載の式〔1〕または〔2〕で表されるビスクロ〔2. 2. 2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと部分的に反応させることにより得られるポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液であって、それを加熱、硬化させて厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250～800nmの波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とするポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液。

【請求項3】 該フェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒が、フェノール、4-メトキシフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、m-クレゾール、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、カプロラクタム、テトラメチル尿素、スルホランまたはブチロラクトンである請求項2記載の溶液。

【請求項4】 請求項1の無色透明性ポリイミド樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素原子またはリン原子を全く含まない新規な無色透明性ポリイミド樹

脂材料およびその中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液ならびに上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミドは、優れた耐熱性を有するので、種々の分野で重用されている機能性樹脂であるが、一般に着色が強く、不透明であるために用途に限界があった。

【0003】 そこで、色相および透明性の改善について研究が行われ、例えば特開平6-271670号公報のように、ポリイミドを構成する1つの成分であるテトラカルボン酸二無水物として、フッ素原子を含む化合物が使われるようになった。しかしながら、フッ素原子を含むテトラカルボン酸二無水物は、製法が複雑でしかも原料が高価なために不経済であるという欠点があった。

【0004】 また、他の方法としてポリイミドの中間体のポリアミック酸を合成する際に、亜リン酸トリフェニルを加えて透明性を改善することも知られているが（特開平6-116331号）、この場合は得られたポリイミドが微量のリン原子を含有し、エレクトロニクス用としては好ましくないという問題点があった。

## 【0005】

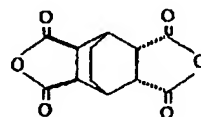
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術のこのような欠点を解決するもので、その目的は、分子中にフッ素原子を含まず、かつ、リン原子を含まない新規なポリイミドであって、しかも無色透明性のポリイミド樹脂材料およびその中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液ならびに上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、精製した特定構造のテトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミド樹脂材料は、紫外線・可視光吸収スペクトルにおいて特定の性質を示し、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成した。

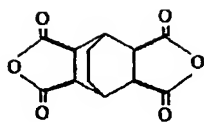
【0007】 すなわち、本発明の要旨は、第1に、式〔1〕または〔2〕

【化3】



〔1〕

【化4】



[2]

で表されるビスクロ〔2.2.2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと反応させることにより得られ、厚さ15 $\mu$ mのフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250～800nmの波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とする無色透明性ポリイミド樹脂材料にあり、第2に、上記式〔1〕または〔2〕で表されるビスクロ〔2.2.2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと部分的に反応させることにより得られるポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液であって、それを加熱、硬化させて厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250～800nmの波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とするポリアミック酸のフェノール系溶媒および／または非プロトン性極性溶媒溶液にあり、第3に、上記無色透明性ポリイミド樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜にある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の上記樹脂材料は、本発明者等の発明による特願平6-119610号に記載の新規なポリイミドと同一の構造を有するものであり、該ポリイミドは殆ど無色に近く透明性もかなり高いものであるが、本発明においてはその原料となるビスクロ〔2.2.2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物を十分に精製して用いる。

【0009】精製方法としては、再結晶と昇華との組合せによる精製、活性炭処理と再結晶との組合せによる精製、さらに活性炭処理、再結晶および昇華との組合せによる精製が挙げられ、好ましくは再結晶と昇華との組合せによる精製である。単なる再結晶による精製では不十分であり、本発明の規定する紫外線・可視光吸収スペクトルにおける特性を有するポリイミド樹脂材料を得ることはできない。なお、昇華とは、本来、固体から液体にならずに直接蒸気（気体）になることをいうが、本発明においては、加熱により融点以上の温度になり、粘性の高い熔融状態から蒸気（気体）になることも昇華に含めるものとする。

【0010】本発明のポリイミド樹脂材料の原料の1つである上記式〔1〕または〔2〕で表されるビスクロ

〔2.2.2〕オクタンテトラカルボン酸二無水物は、上記特願平6-119610号および同じく本発明者等の発明による特願平6-119611号に記載の方法により安価に簡便に製造することができる。製造法の一例の概略は、フタル酸またはそれらのアルキルエステルの電解還元により得られる3,5-シクロヘキサジエン-*trans*-1,2-ジカルボン酸またはそのアルキルエステルを用い、マレイン酸、フマル酸またはそのアルキルエステルまたは無水マレイン酸とのDiels-Alder反応によってビスクロ〔2.2.2〕オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸またはそのアルキルエステルとし、水素化後脱水環化するというものである。

【0011】また、もう一方の原料であるジアミンとしては、上記テトラカルボン酸二無水物のイミド化が可能であれば特に限定されないが、例えば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,4'-ジアミノテルフェニル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンおよび4,4'-(*p*-アミノフェノキシ)ビスフェニル等が挙げられる。これらのジアミンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。また、これらのジアミンは上記テトラカルボン酸二無水物のような精製をせずに用いることもできるが、精製をすればなおよい。

【0012】上記のようなテトラカルボン酸二無水物およびジアミンとからポリイミドを得る方法としては、高温でのみ重合させる一段重合法、または低温で先ずアミック酸を合成し、その後高温でイミド化する二段重合法があるが、高分子量のポリイミドを得るためには、好ましくは二段重合法で行なわれる。一段重合法による場合は、重合条件としては120～350℃、好ましくは150～300℃の温度で0.5～20時間、好ましくは1～15時間であり、二段重合法の場合は、ポリアミック酸合成を0～120℃、好ましくは15～120℃、さらに好ましくは80～110℃の温度で0.5～100時間、好ましくは1～100時間で行ない、その後イミド化を120～350℃、好ましくは150～300℃の温度で0.5～20時間、好ましくは1～10時間で行なう。一段目のポリアミック酸合成を0～120℃の範囲内であって、その高温側で行えば、重合度の高いポリアミック酸が得られ、それをイミド化すればイミド

化率が高い重合物が得られ、このような樹脂材料は靱性に特に優れている。ポリイミドの靱性を高めるには、ポリアミッ酸生成の段階で出来るだけ重合度を上げ、しかもイミド化を抑制することが重要で、そのためには、本発明の場合は80～110℃が最適である。高重合度のポリイミドを得たい場合に第一段目であまり高温にするとポリアミッ酸の重合度が上がらないうちにイミド化が始まり、好ましくない。

【0013】一段重合および二段重合の場合とも重合溶媒としては、フェノール系溶媒および非プロトン性極性溶媒が用いられ、フェノール系溶媒としては、例えばフェノール、4-メトキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、*m*-クレゾール等が挙げられ、非プロトン性極性溶媒としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、カプロラクタム、テトラメチル尿素、スルホラン、ブチロラクトン等が挙げられる。これらの重合溶媒は単独または混合して使用できる。

【0014】ポリイミドを成形品とする場合は、例えば、ポリアミッ酸の溶液を、アセトン等の貧溶媒に加えることによりポリアミッ酸を沈澱させ、得られた固体から溶媒を除去しさらに120℃以上、好ましくは150℃以上350℃以下の温度で加熱することによりイミド化反応を行えばよく、ガラス転移点が高いポリイミド樹脂の場合には射出成形等の成形が可能になる。

【0015】ポリイミドをフィルム状または膜状に成形する場合は、例えば、ポリアミッ酸の溶液を、室温においてガラス板等に均一に塗布した後に、加熱炉に入れ、減圧下で予め90℃以下に加熱して溶媒を除去した後にイミド化反応を行う。また、一旦硬化させた塊状、粒状等のポリイミドについても、再度溶媒に溶解した後に、例えば板ガラス上に塗布し、オープン内で加熱して溶媒を除去することにより、透明なポリイミドフィルムまたはコーティング膜を得ることができる。

【0016】ポリイミドを溶解し得る溶媒は、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン、*m*-クレゾール、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンまたはジメチルスルホキシド等の極性溶媒である。

【0017】本発明の樹脂材料は、透明性の指標となる厚さ15μmのフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250～800nmの波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であり、従来市販されているポリイミドや単に再結晶しただけの原料を用いたビスクロ[2,2,2]オクタンテトラカルボン酸二無水物のポリイミドでは到達し得ない値である。ここで平均透過率70%以上とは、さらに具体的に述べれば、厚さ15μmのフィルムの紫外線・可視

光吸収スペクトルのグラフにおいて、縦軸に0～100%の透過率を採り、横軸に250～800nmの範囲の波長を採ったグラフにおける透過部分の面積の全グラフ面積に対する比率が70%以上であるということである。

【0018】このように優れた透明性を有する本発明の樹脂材料は、ポリイミド本来の特性である耐熱性および靱性にも優れており、広範囲の分野に使用し得るが、リン原子を含まないのでエレクトロニクス分野にも使用でき、将来、光を使った応答が必要になるであろうと予想される光スイッチ等のフォトニクスの分野、光ファイバーの分岐用の素子材料または液晶配向膜等に特に好適である。

【0019】

【実施例】本発明を以下の実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0020】実施例1

オイルバス中に設置された回転子式攪拌機、アライン冷却管を備えた30mlの三口フラスコ中に、窒素気流下、室温においてジアミノジフェニルエーテル（以下DDEと略記する。）400mg（2mmol）を含むN,N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcと略記する。）溶液4.5gを加えて、次に1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物（これは通常endo-exoビスクロ[2,2,2]オクタンテトラカルボン酸二無水物と呼ばれ、以下簡単のためにendo-exo酸二無水物と記す。）500mg（2mmol）を5回に分けて加えた。1～4回目については、加えた後にそれぞれ90℃で1時間づつ、5回目は90℃で44時間反応させ、合計48時間の反応により、ポリアミッ酸の溶液（濃度：0.18g/ml DMAc）を得た。

【0021】本実施例に用いた原料および溶媒は、以下のような方法で精製した。DMAcは、DMAc 1 lに対してP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（五酸化リン）30gを加えて、室温で一晩攪拌した（不純物とN,N-ジメチルアミンを除去するため）。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をデカンテーションで除いた後、BaO（酸化バリウム）10gを加えて1時間還流した後、減圧蒸留した。モレキュラーシーブ4Aを入れ、窒素雰囲気下、室温で遮光保存した。endo-exo酸二無水物は、特願平6-119611号に記載の方法により合成し、溶媒として無水酢酸を用いて再結晶後更に1mmHgの減圧下で、180℃において昇華させて精製した。DDEは、溶媒としてメタノールを用いて再結晶後に1mmHgの減圧下、125℃で昇華させて精製した。

【0022】上記ポリアミッ酸溶液の一部をガラス板の上に塗布した後に、加熱炉に移して、減圧下で、80℃で2時間処理して溶媒を除去し、その後さらに250

℃で2時間加熱処理することによりイミド化反応を行わせて厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。該フィルムを用いて測定した、縦軸が0~100%の透過率を、そして横軸が250~800nmの波長を示す紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、全面積に対する透過部分の占める割合は、71.9%であった。また、赤外スペクトルのアミック酸に基づく1660 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が全く認められないことから、このポリイミドにはアミック酸部分は全く含まれず、イミド閉環率は100%であると考えられる。

【0023】DMAc溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は0.40(d1/g)であり、得られたポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA法)は383℃であった。また、長さ3mm、幅2mm、厚さ20 $\mu$ mの試験片を用いてTMA装置により引張速度1mm/分で測定したフィルムの引張強度は、63.5MPaであった。以下、引張強度は同様の方法で測定した。

【0024】また、上記ポリアミック酸溶液(濃度:0.18g/ml DMAc)2mlを大量のアセトンに加えて沈澱させた沈澱物をろ過し、沈澱物からDMAcおよびアセトン溶媒を除去した後に、80℃で2時間および250℃で2時間処理し、DMAcおよびアセトンを完全に除去するとともにイミド化反応を行わせてポリイミドの固体0.33gを得た。得られた固体の各種溶媒に対する溶解度試験を行った結果、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、DMAc、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、m-クレゾール、ピリジンおよび濃硫酸に対して溶解した。また、得られた固体のポリイミドを再びDMAcに溶解させ、上と同様に厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得たが、ポリアミック酸溶液から直接得たフィルムと同等の物性を示した。

#### 【0025】実施例2

実施例1において使用したDDEの代わりに、溶媒としてベンゼン:n-ヘキサン配合比が1:1(vol/vol)の混合溶媒を用いて2回再結晶を行った後に、1mmHgの減圧下で、110℃において昇華したジアミノジフェニルメタン(以下DDMと略記する。)を用いた以外は、実施例1と全く同じ条件で実験を行った。得られた厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムの実施例1における同様の紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける透過部分の面積の全面積に占める割合は71.5%であった。DMAc溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は0.16(d1/g)であり、ポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA法)は385℃であった。

#### 【0026】実施例3

実施例1において使用したendo-exo酸二無水物の代わりに、実施例1における同様に精製した1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸二無水物(これは通常exo-

exo-ビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物と呼ばれ、以下簡単のためにexo-exo酸二無水物と記す。)を用い、ポリアミック酸を製造するための反応温度を95℃とした以外は、実施例1と全く同じ条件で実験を行った。得られた厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は74.0%であった。得られた透過率の曲線を図1に示す。DMAc溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は0.34(d1/g)であり、ポリイミドフィルムで測定したガラス転移点(TMA法)は385℃、フィルムの引張強度は96.4MPaであった。

#### 【0027】実施例4

実施例1において使用したDDEの代わりに、溶媒としてメタノールを用いて2回再結晶を行った後に、1mmHgの減圧下で、150℃において昇華した1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下1,3-BABと略記する。)を用いた以外は、実施例1と全く同じ条件で実験を行った。得られた厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に占める透過部分の面積の割合は、78.5%であった。得られた透過率の曲線を図1に示す。DMAc溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は0.18(d1/g)であり、ポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA法)は211℃、フィルムの引張強度は57.4MPaであった。

#### 【0028】比較例1

実施例1においてendo-exo-ビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物とDDEを再結晶後昇華することなく用いた以外は、実施例1と全く同じ条件で実験を行い、厚さ15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は、63.0%であった。得られた透過率の曲線を図1に示す。

#### 【0029】比較例2

厚さ15 $\mu$ mのカプトン(デュボン社製)のフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は、49.2%であった。得られた透過率の曲線を図1に示す。

#### 【0030】

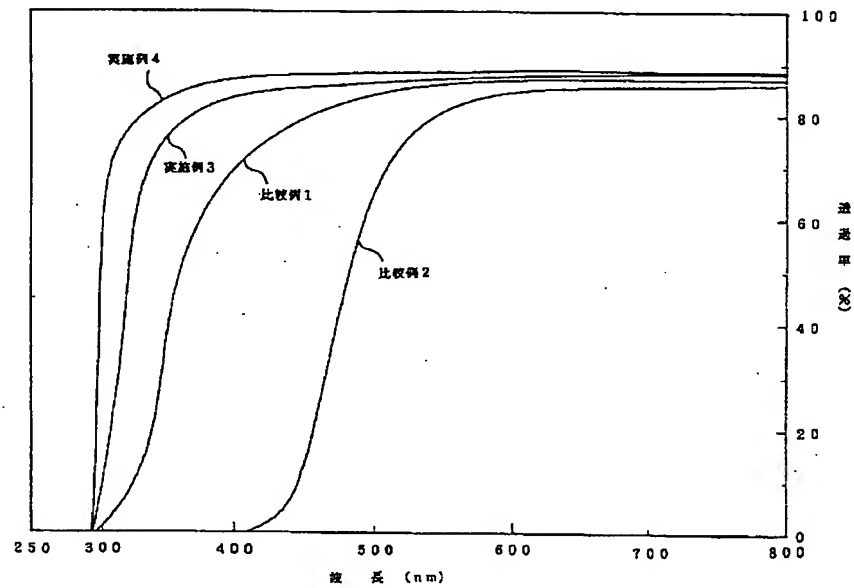
【発明の効果】本発明のポリイミド樹脂材料は、フッ素原子またはリン原子を全く含まないにも拘らず優れた透明性を有し、またポリイミド本来の優れた耐熱性および韌性も有するので、経済的で広範囲の分野に有用な樹脂材料であり、特にフィルムまたはコーティング膜に好適である。殊にリン原子を含まないので、エレクトロニクス分野において有用であり、また光スイッチ等のフォト

ニクスの分野、光ファイバーの分岐用の素子材料および液晶配向膜等の分野において有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例3、実施例4および比較例1で製造したポリイミドならびに比較例2で用いたカプトンの紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西口 郁三  
大阪府枚方市楠葉丘2丁目-7-2